

DECORATIVE SHEET AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP9267463

Publication date: 1997-10-14

Inventor: OGAWA KEIJI; SUGIMOTO BUNKICHI

Applicant: IBIDEN CO LTD; SUGIMOTO
CHIYAKUSHIYOKUSHIYO K

Classification:

- International: **B32B15/08; B32B33/00; B32B15/08; B32B33/00;**
(IPC1-7): B32B33/00; B32B15/08

- European:

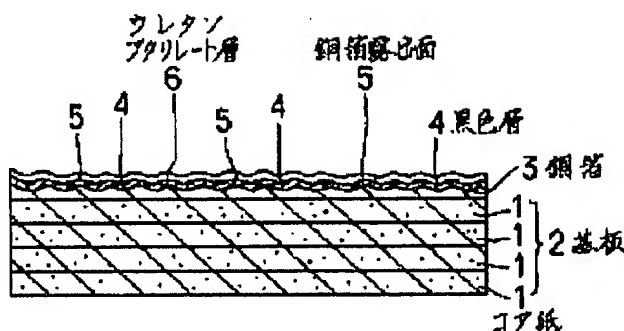
Application number: JP19960103758 19960329

Priority number(s): JP19960103758 19960329

Report a data error here

Abstract of JP9267463

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the design properties of a decorative sheet with a copper surface and also improve the resistance to chemicals, lightfastness, resistance to wear and the like. **SOLUTION:** In a decorative sheet formed of a base 2 composed of a core paper 1 impregnated with a resin and coated with a copper foil 3, recesses and projections are formed on its surface, and the copper foil surface is oxidized and sulfurized to form the colored surface and also form the design thereon. It is preferable that a part of a colored layer is removed from the surface of the copper foil 3 and the surface of the copper foil 3 is exposed, or a glossy layer composed of a light-transmitting resin is formed on an outermost layer of a decorative sheet.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-267463

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 33/00			B 3 2 B 33/00	
15/08	1 0 5	7148-4F	15/08	1 0 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-103758

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(71) 出願人 592193432

有限会社杉本着色所

富山県高岡市戸出栄町39-6

(72) 発明者 小川 啓至

岐阜県大垣市青柳町300番地 イビデン株式会社青柳工場内

(72) 発明者 杉本 文吉

富山県高岡市戸出栄町39-6 有限会社杉本着色所内

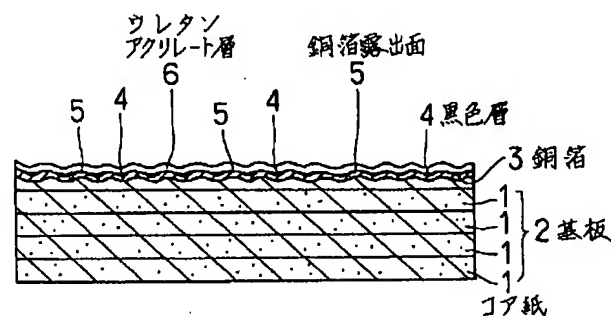
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 化粧板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 銅表面を持つ化粧板の意匠性を改善し、耐薬品性、耐光性、耐摩耗性などを向上させる。

【解決手段】 樹脂を含浸したコア紙1からなる基板2の上に銅箔3を被覆してなる化粧板において、表面を凹凸処理するとともに、銅箔表面を酸化、硫化処理して表面を着色し、意匠を構成する。上記銅箔3の表面には、着色層の一部が除去されて、銅箔3の表面が露出していること、或いは化粧板の最表層には透光性樹脂からなる光沢層が形成されていることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂含浸紙からなる基板上に銅箔を被覆してなる化粧板において、前記銅箔は、凹凸表面を有するとともに、硫化による着色層が形成されてなることを特徴とする化粧板。

【請求項2】 前記銅箔表面には凹凸処理が施されてなるとともに、着色層の一部が除去されて銅箔表面が露出してなる請求項1に記載の化粧板。

【請求項3】 前記化粧板の表面に顔料あるいは染料からなる着色層が形成されてなる請求項1あるいは2のいずれか一つに記載の化粧板。

【請求項4】 前記化粧板の最表層には透光性樹脂からなる光沢層が形成されてなる請求項1～3のいずれか一つに記載の化粧板。

【請求項5】 樹脂含浸紙からなる基板上に銅箔を被覆してなる化粧板において、前記銅箔は、凹凸表面を有するとともに、銅の酸化による着色層が形成されてなることを特徴とする化粧板。

【請求項6】 前記銅の酸化による着色層は、銅箔表面の銅が、酢酸銅および硫酸銅の混合溶液と反応して生成したものである請求項5に記載の化粧板。

【請求項7】 前記化粧板の最表層には透光性樹脂からなる光沢層が形成されてなる請求項5～6のいずれか一つに記載の化粧板。

【請求項8】 樹脂含浸紙からなる基板上に銅箔を被覆してなる化粧板において、前記銅箔表面には、銅の酸化による着色層が形成されるとともに、銅化合物からなる着色層により模様が構成されてなることを特徴とする化粧板。

【請求項9】 前記銅の酸化による着色層は、銅箔表面の銅が、酢酸銅および硫酸銅の混合溶液と反応して生成したものであり、前記銅化合物からなる着色層は、銅箔表面の銅の硫化反応により生成したものである請求項8に記載の化粧板。

【請求項10】 前記化粧板の最表層には透光性樹脂からなる光沢層が形成されてなる請求項8あるいは9のいずれか一つに記載の化粧板。

【請求項11】 樹脂含浸紙と銅箔を積層し、加熱プレスして一体成形するとともに表面に凹凸処理を施し、ついで、銅箔表面を硫化処理して表面に着色層を形成することを特徴とする化粧板の製造方法。

【請求項12】 前記銅箔表面の着色層の一部を研磨して銅箔表面を露出させる請求項11に記載の化粧板の製造方法。

【請求項13】 前記化粧板の表面に顔料あるいは染料からなる着色層を塗布した後、顔料を拭き取ることにより、表面の凹部に顔料あるいは染料からなる着色層を形成する請求項11あるいは12のいずれか一つに記載の化粧板の製造方法。

【請求項14】 前記化粧板の最表層には透光性樹脂か

らなる光沢層を形成する請求項11～13のいずれか一つに記載の化粧板の製造方法。

【請求項15】 樹脂含浸紙と銅箔を積層し、加熱プレスして一体成形するとともに表面に凹凸処理を施し、ついで、銅箔表面を硫化処理して保護した後、この硫化層を研磨除去して、銅を露出させ、酸化処理して表面に着色層を形成することを特徴とする化粧板の製造方法。

【請求項16】 前記酸化による着色層は、銅表面を、酢酸銅および硫酸銅の混合溶液と反応させて形成したものである請求項15に記載の化粧板の製造方法。

【請求項17】 前記化粧板の最表層には透光性樹脂からなる光沢層を形成する請求項15あるいは16に記載の化粧板の製造方法。

【請求項18】 樹脂含浸紙と銅箔を積層し、加熱プレスして一体成形し、ついで、銅箔表面を硫化処理して保護した後、この硫化層を研磨除去して、銅を露出させ、露出した銅表面を化成処理して銅化合物からなる着色層を形成して模様を構成し、さらに、この銅表面を酸化処理して着色層を形成することを特徴とする化粧板の製造方法。

【請求項19】 前記酸化による着色層は、銅が、酢酸銅および硫酸銅の混合溶液と反応して生成したものであり、前記銅化合物からなる着色層は、銅の硫化反応により生成したものである請求項18に記載の化粧板の製造方法。

【請求項20】 前記化粧板の最表層には透光性樹脂からなる光沢層が形成されてなる請求項18あるいは19に記載の化粧板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、意匠性、耐薬品性、耐摩耗性、耐光性、加工性等に優れる銅箔貼付化粧板に関するもので、詳しくは、乱子模様（大小の径をもつ不規則な点鋳模様）、緑青のイミテーション、黒色と銅光沢のコントラストを有する化粧板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、レストランなどの外食産業においては、集客を目的として、内装を装飾する内装材として銅表面を持つ化粧板を採用するようになってきた。このような銅表面を持つ化粧板は、光沢を有しており、表面に黒や褐色の着色を施すことにより、銅光沢の中に黒、褐色などの模様をコントラストとして浮かび上がらせることができ、意匠的に非常に優れたものである。このような銅表面を持つ化粧板としては、特開昭63-445号などに、銅などの金属表面に模様形状に欠切したマスクを積層し、レーザー光線を照射し、ついでレーザーが照射された部分を発色剤で発色させて模様を形成する技術が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このよ

うな金属化粧板は、レーザーで加工するため、金属板をベースとしており、重量的に大きなものとならざるを得ず、加工しにくいものである。また、得られる模様が平面的なものであり、立体感がない。銅板表面をエッチング処理して立体模様を形成することもできるが、コスト高になる。さらに、銅表面に発色剤を使用しており、摩耗や光による褪色がある。また、レーザーマスクを欠切して模様を形成するため、模様に意匠的な面白味がない。本発明は、上述の問題を解決することを目的とするものであり、軽く、意匠性、耐薬品性、耐摩耗性、耐光性、加工性等に優れた化粧板を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述のごとき課題を解決すべく鋭意研究した結果、以下に述べる化粧板に想到した。

①「樹脂含浸紙からなる基板上に銅箔を被覆してなる化粧板において、前記銅箔表面は、凹凸表面を有するとともに、硫化による茶色あるいは黒色等の着色層が形成されてなることを特徴とする化粧板」。

【0005】②「樹脂含浸紙からなる基板上に銅箔を被覆してなる化粧板において、前記銅箔表面には、凹凸表面を有するとともに、酸化による着色層が形成されてなることを特徴とする化粧板」。

【0006】③「熱硬化性樹脂含浸紙からなる基板上に銅箔を被覆してなる化粧板において、前記銅箔表面には、酸化による着色層が形成されるとともに、銅化合物からなる着色層により模様が構成されてなることを特徴とする化粧板」。

【0007】④の化粧板は、熱硬化性樹脂を含浸した含浸紙を積層して基板としており、ここに銅箔を圧着したものであるから、銅板にくらべて加工しやすく、軽い。本願発明では、銅箔表面を硫化処理しているが、硫化処理とは、銅に硫黄を化合させるだけでなく、硫酸、亜硫酸、次亜硫酸を化合させたりする反応形態等を全て含むものであり、また、得られる銅の硫化物も、硫化銅だけでなく、銅の硫酸、亜硫酸、次亜硫酸化合物を含む。

【0008】例えば、表面に硫化銅 (Cu_xS_y : 例えば $x=1\sim 2$, $y=1\sim 5$ など) を生成させることにより、茶色あるいは黒色に着色できる。本願発明では、銅箔表面を直接硫化処理にて着色しているため光による変色や摩耗による着色層の剥離などの問題もなく、また、硫化物は化学的に安定なので耐酸、耐アルカリ性、耐熱性、耐塩水特性、耐溶剤特性にも優れる。

【0009】また、硫化処理した黒色層を必要に応じて研磨して銅表面層を露出させ、凹凸、銅光沢および黒色層のコントラストにより、複雑な意匠をかもし出すことができる。凹凸処理は、立体的な模様（いわゆるレリーフ模様）を表現するようになされていてもよく、単純なエンボス状でもよい。

【0010】硫化処理は、種々の硫化物の溶液を使用で

きるが、特に硫酸銅と亜ヒ酸との混合液、または、硫酸銅と亜ヒ酸塩との混合溶液が望ましい。亜ヒ酸は、 H_3AsO_3 の化学式を持ち、遊離酸そのものは単離されていないが、三酸化二ヒ素 (As_4O_6) の水溶液に存在し、酸性溶液中では三角錐形の $\text{As}(\text{OH})_3$ が検出される。弱い還元剤である。酸性溶液に硫化水素を通じると黄色の硫化物 As_2S_3 が沈澱するが、これはアルカリ金属硫化物の溶液に溶け、チオ亜ヒ酸塩を析出する。

【0011】また、亜ヒ酸塩には、 M_3AsO_3 、 $\text{M}_4\text{As}_2\text{O}_5$ 、 $\text{M}_6\text{As}_4\text{O}_6$ 型がある。Mは金属イオンである。金属イオンとしては、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属などがある。

【0012】硫酸銅と亜ヒ酸またはその塩が、どの様に反応して、銅箔表面が硫化するかは不明であるが、硫酸銅と亜ヒ酸またはその塩を使用した場合には、銅箔表面は、黒色に変色する。硫化物としては、この他にアルカリ金属の硫化物の溶液、例えば硫化カリウム、硫化ナトリウムなどである。

【0013】この④の化粧板の表面に青色、白色、あるいは緑色等の染料または顔料を塗布してあることが望ましい。この青色、白色、あるいは緑色の染料または顔料により、銅の緑青のイメージを再現でき、化粧板にアンティーク感あるいは渋味を付与することができる。なお、顔料や染料の着色層は、表面の凹凸層の凹部にのみ形成されていてもよい。模様の輪郭を明確にできるからである。前記顔料あるいは染料としては、市販品を使用できる。

【0014】この④の化粧板の表面には、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、などの透光性樹脂層を形成することが望ましい。表面に光沢を付与できる上、銅表面の意匠を保護できるからである。

【0015】ついで⑤の化粧板について説明する。⑤の化粧板は、熱硬化性樹脂を含浸した含浸紙を積層して基板としており、ここに銅箔を圧着したものであるから、銅板にくらべて加工しやすく、軽い。また、銅箔表面に銅の酸化物層が設けられて黄銅色、茶色、褐色、暗茶褐色などに着色されており、光による変色や摩耗による着色層の剥離などの問題もなく、また、銅の酸化物は化学的に安定なので耐酸、耐アルカリ性、耐熱性、耐塩水特性、耐溶剤特性にも優れるのである。なお、銅の酸化処理は、銅の酸化数を上げる反応全てを含み、得られる化合物も酸化銅に限定されない。

【0016】この銅酸化物の着色層は、酢酸銅および硫酸銅の混合溶液と銅との反応により生成される。反応メカニズムや反応生成物については明らかではないが、この溶液により、処理時間、溶液濃度、溶液温度を変えることにより、銅表面に黄銅色、茶色、褐色、暗茶褐色の着色を実現できる。

【0017】この⑤の化粧板の表面には、ウレタンアクリ

リレート、エポキシアクリレート、などの透光性樹脂層を形成することが望ましい。表面に光沢を付与できる上、銅表面の意匠を保護できるからである。

【0018】さらに、③の化粧板について説明する。③の化粧板は、熱硬化性樹脂を含浸した含浸紙を積層して基板としており、ここに銅箔を圧着したものであるから、銅板にくらべて加工しやすく、軽い。また、銅箔表面に銅の酸化物層が設けられて黄銅色、茶色、褐色、暗茶褐色に着色されており、この色のマトリック中に銅化合物からなる濃い茶色や黒色の着色層からなる模様を形成でき、意匠性に優れる。

【0019】また、表面の意匠は、銅の酸化物や銅化合物から構成されるため、光による変色や摩耗による着色層の剥離などの問題もなく、また、銅の酸化物や銅化合物は化学的に安定なので耐酸、耐アルカリ性、耐熱性、耐塩水特性、耐溶剤特性にも優れるのである。

【0020】この銅の酸化物の着色層は、酢酸銅および硫酸銅の混合溶液と銅との反応により生成される。処理時間や溶液濃度を制御することにより、色を調整できる。また、銅化合物は、銅の硫化反応により得られる。具体的には、硫酸銅と亜ヒ酸との混合液、または、硫酸銅と亜ヒ酸塩との混合溶液、アルカリ金属の硫化物の溶液、例えば硫化カリウム、硫化ナトリウムなどを吹きつけて、ランダムな模様を形成し、特定の模様を塗布して使用する。これらの溶液により、黒色あるいは濃い茶色の着色が可能である。

【0021】また、塩化アンモニウムを使用した場合には、別の銅化合物を生成でき、オレンジ色の着色が可能である。なお、③の化粧板の表面には、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、などの透光性樹脂層を形成することが望ましい。

【0022】本願発明の①～③の化粧板のコア基材として使用される樹脂含浸紙としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が含浸されたクラフト紙であることが望ましい。これらの樹脂を含浸させた樹脂含浸紙は、耐熱性に優れ、また銅箔との密着にも優れるからである。

【0023】本願発明の化粧板の銅箔としては、厚み10～50 μ mのものが望ましい。厚すぎると凹凸処理できず、逆に薄すぎると凹凸処理の際、破損してしまい、結局上記範囲が凹凸処理のための最適範囲である。また、銅箔の裏面にはマット処理と呼ばれる微細な粗化処理がなされていることが望ましい。熱硬化性樹脂を含浸させた含浸紙との密着性を改善するためである。

【0024】ついで、本願発明の化粧板の製造方法について説明する。

①の化粧板について

1) コアの含浸紙は、クラフト紙であり、このクラフト紙に樹脂を含浸乾燥してBステージ状態とする。樹脂の含浸量は、30～100重量%であることが望ましい。

この理由は、30重量%未満では、樹脂量が少なすぎて成形できず、100重量%を越えると成形時に樹脂の流れ出しが発生して不適当である。コア層としての厚さは、0.20～15mmが望ましい。0.20mm未満では、隠蔽性に欠け、15mmを越えるとコストアップになる。

【0025】2) コア紙を1枚あるいは複数枚積層したものに、厚さ10～50 μ mの銅箔(裏面にマット処理されていてもよい)を積層したものを積層し、これを80～200℃で加熱、10kg/cm²以上の圧力でプレスして、一体成形する。プレスは、表面に凹凸や立体模様が形成されたプレス板あるいはロールにて行う。加熱プレスにより、樹脂が軟化し、プレス圧によりプレス板に沿って銅箔が変形して、熱硬化性樹脂が硬化することにより凹凸が固定化する。

【0026】3) 銅箔表面を塩化第二鉄などで脱脂する。ついで10～20%の硫酸水溶液などの酸で表面を洗う。銅箔表面の酸化層や油脂層を除去させるためである。これらの酸化層や油脂層が残存している場合は、剥離や変色の原因となる。

【0027】4) この銅箔表面に、硫酸銅と亜ヒ酸との混合液、または、硫酸銅と亜ヒ酸塩との混合溶液、アルカリ金属の硫化物、例えば硫化カリウムなどの水溶液、などの溶液を吹きつけるか、あるいは溶液に浸漬して、表面を黒色化する。処理時間は、5～10分が望ましい。

【0028】この濃度範囲は、硫酸銅と亜ヒ酸との混合液、または、硫酸銅と亜ヒ酸塩との混合溶液の場合は、硫酸銅が10～30重量%、亜ヒ酸またはその塩が0.1～10重量%が望ましい。この理由は、濃度が高いと硫化反応が早く密着不良になって、硫化銅が剥離を起こし、濃度が低いと処理時間が長くコスト高になるからである。

【0029】5) 必要に応じて表面の茶色、黒色層の一部を除去して、表面の銅箔を露出させる。表面を軽く研磨することにより、凹凸の凸部の茶色、黒色層が除去されるため、表面の凹凸に対応した銅光沢が現れる。

6) 必要に応じて表面に青色、白色、緑色などの顔料、染料からなる着色剤を塗布する。塗布方法としては、顔料、染料を分散、溶解させた着色液を吹きつけるか、塗布する。また、着色層を形成した後、表面を拭き取ることにより、着色を表面の凹部のみにでき、凹凸模様を浮かび上がらせることができる。

【0030】7) 必要に応じて表面に、エポキシアクリレートやウレタンアクリレートなどの透光性樹脂を塗布して紫外線あるいは熱硬化処理する。透光性樹脂の塗布により、表面に光沢を与えることができ、銅箔表面の意匠を保護できる。

【0031】②の化粧板について

基板の製造方法、銅箔の貼付方法は、①と全く同じであ

る。

1) 銅箔表面を塩化第二鉄などで脱脂する。ついで10～20%の硫酸などの酸で表面を洗う。

2) この銅箔表面に、硫酸銅と亜ヒ酸との混合液、または、硫酸銅と亜ヒ酸塩との混合溶液、アルカリ金属の硫化物、例えば硫化カリウムなどの水溶液、などの溶液を吹きつけるか、あるいは溶液に浸漬して、表面を黒色化する。処理時間は、1.5～2分が望ましい。この工程により、銅箔表面を硫化することにより保護して空気中の酸素による酸化を防止することができる。銅表面が空気中の酸素により酸化していると、この上にさらに酸化処理して着色しても着色層が剥離するからである。

【0032】さらに、銅箔表面を一旦硫化処理することにより、銅箔表面の酸化層を還元して化学的に除去でき、また、生成した硫化物層は、着色しているため、着色部分を全て研磨して除去することにより、酸化層を持たない銅箔表面を露出させることができ、研磨残しがない。

【0033】3) 硫化層を研磨して、銅箔表面を露出させる。ついで、濃度水50リットルに対して、それぞれ300g溶解させた酢酸銅および硫酸銅の混合溶液に4～5分程度浸漬して、銅箔表面に銅の酸化物を形成して黄銅色、茶色、褐色、暗茶褐色の着色を行う。前記濃度範囲が望ましい理由は、濃度が高い場合は、表面的に反応が早く進行し、酸化銅の剥離が生じるためであり、逆に濃度が低い場合は、反応が進行しないからである。

【0034】4) 必要に応じて表面に、エポキシアクリレートやウレタンアクリレートなどの透光性樹脂を塗布して紫外線あるいは熱硬化処理する。透光性樹脂の塗布により、表面に光沢を与えることができ、銅箔表面の意匠を保護できる。

【0035】③の化粧板について

基板の製造方法、銅箔の貼付方法は、①と同様であるが、プレスする場合に凹凸面を形成してもよく、平坦であってもよい。

1) 銅箔表面を塩化第二鉄などで脱脂する。ついで10～20%の硫酸などの酸で表面を洗う。

【0036】2) この銅箔表面に、硫酸銅と亜ヒ酸との混合液、または、硫酸銅と亜ヒ酸塩との混合溶液、アルカリ金属の硫化物、例えば硫化カリウムなどの水溶液、などの溶液を吹きつけるか、あるいは溶液に浸漬して、表面を黒色化する。処理時間は、1.5～2分が望ましい。この工程により、銅箔表面を硫化して保護して空気中の酸素による酸化を防止することができる。銅表面が空気中の酸素により酸化していると、この上にさらに酸化処理して着色しても着色層が剥離するからである。

【0037】さらに、銅箔表面を一旦硫化処理することにより、銅箔表面の酸化層を還元して化学的に除去でき、また、生成した硫化物層は、着色しているため、着色部分を全て研磨して除去することにより、酸化層を持

たない銅箔表面を露出させることができ、研磨残しがない。

【0038】3) 硫化層を研磨して、銅箔表面を露出させる。ついで硫酸銅と亜ヒ酸との混合液、または、硫酸銅と亜ヒ酸塩との混合溶液、アルカリ金属の硫化物、例えば硫化カリウムなどの水溶液、などの溶液を吹きつけるか、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム水溶液を吹きつけ、銅表面に茶色、黒色や、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムの場合はオレンジ色の点銲を不規則に形成する。

【0039】4) ついで、濃度濃度水50リットルに対して、それぞれ300g溶解させた酢酸銅および硫酸銅の混合溶液に4～5分程度浸漬して、銅箔表面に銅の酸化物を形成して黄銅色、茶色、褐色、暗茶褐色の着色を行う。

5) 必要に応じて表面にウレタンアクリレートなどの透光性樹脂を塗布して紫外線あるいは熱硬化処理する。透光性樹脂の塗布により、表面に光沢を与えることができ、銅箔表面の意匠を保護できる。

以下、本願実施例をより具体的に記載する。

【0040】

【発明の実施の形態例】

(実施例1)

(1) 秤量が190g/m²で、酸化チタンを5%含むクラフト紙に、フェノール樹脂を含浸させ、これを乾燥して樹脂含浸紙とした。含浸率(含浸率=樹脂量の重さ/樹脂含浸紙全体の重さ)は60%であった。

(2) (1)のコア紙5枚を積層したものの表面に、裏面にマット処理が施され、厚さ35μmの銅箔を積層し、表面に凹凸が形成された賦型板を積載し、ついで、150℃で80kg/cm²の条件下で60分間ホットプレスして表面がエンボス処理された銅張化粧板を得た。

【0041】(3) 銅箔表面を濃度50～60重量%の塩化第二鉄で処理し、ついで濃度10～20%の硫酸水溶液で酸洗い処理した。この化粧板を硫酸銅10～30重量%、亜ヒ酸(あるいはその塩)0.1～10重量%からなる硫化水溶液に5～10分浸漬し、表面を黒色化した。

【0042】(4) 表面をスチール繊維からなる研磨板などで軽く研磨し、凸部分の銅箔を露出させた。

(5) 表面にウレタンアクリレートを吹きつけ、80℃で40分乾燥、硬化させて、厚さ10～15μmの光沢層を持つ化粧板を得た。

【0043】(実施例2)

(1) 秤量が190g/m²で、酸化チタンを5%含むクラフト紙に、フェノール樹脂を含浸させ、これを乾燥して樹脂含浸紙とした。含浸率(含浸率=樹脂量の重さ/樹脂含浸紙全体の重さ)は60%であった。

(2) (1)のコア紙5枚を積層したものの表面に、裏

面にマット処理が施され、厚さ $35\mu\text{m}$ の銅箔を積層し、表面に立体模様が形成された原盤を積載し、ついで、 150°C で $80\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下で60分間ホットプレスして表面にレリーフ模様が形成された銅張化粧板を得た。

【0044】(3)銅箔表面を濃度50～60重量%の塩化第二鉄で処理し、ついで濃度10～20%の硫酸で酸洗い処理した。この化粧板を硫酸銅10～30重量%、亜ヒ酸(あるいはその塩)0.1～10重量%からなる硫化水溶液に5～10分浸漬し、表面を黒色化した。

【0045】(4)表面をスチール繊維からなる研磨板などで軽く研磨し、銅箔の一部を露出させた。

(5)黄緑、白、深緑顔料を水に分散させた顔料液を化粧板表面に塗布し、これを拭き取って、主にレリーフの凹部に顔料を定着させた。

(6)表面にウレタンアクリレートを吹きつけ、 80°C で40分乾燥、硬化させ、厚さ $10\sim 15\mu\text{m}$ の光沢層を持つ化粧板を得た。

【0046】(実施例3)

(1)秤量が $190\text{g}/\text{m}^2$ で、酸化チタンを5%含むクラフト紙に、フェノール樹脂を含浸させ、これを乾燥して樹脂含浸紙とした。含浸率(含浸率=樹脂量の重さ/樹脂含浸紙全体の重さ)は60%であった。

(2)(1)のコア紙5枚を積層したものの表面に、裏面にマット処理が施され、厚さ $35\mu\text{m}$ の銅箔を積層し、ついで、 150°C で $80\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下で60分間ホットプレスして表面が平滑である銅張化粧板を得た。

【0047】(3)銅箔表面を濃度50～60重量%の塩化第二鉄液で処理し、ついで濃度10～20%の硫酸で酸洗い処理した。この化粧板を硫酸銅10～30重量%、亜ヒ酸(あるいはその塩)0.1～10重量%からなる硫化水溶液に1.5～2分浸漬し、表面を黒色化した。

【0048】(4)この黒色層をスチール繊維からなる研磨板などで全て研磨して除去し、全面を露出させた。

(5)化粧板の銅箔表面に対して、(3)の硫化水溶液を吹きつけて、銅箔表面に濃い茶色(あるいは黒)の兵鋌模様をランダムに形成した。

(6)ついで水50リットルにそれぞれ300g溶解させた酢酸銅と硫酸銅からなる $85\sim 90^\circ\text{C}$ の混合液に浸漬し、4～5分放置して銅表面に黄銅色の着色をした。

(7)表面にウレタンアクリレートを吹きつけ、 100°C で30分乾燥、硬化させ、厚さ $10\sim 15\mu\text{m}$ の光沢層を持つ化粧板を得た。

【0049】(実施例4)

(1)秤量が $190\text{g}/\text{m}^2$ で、酸化チタンを5%含むクラフト紙に、フェノール樹脂を含浸させ、これを乾燥して樹脂含浸紙とした。含浸率(含浸率=樹脂量の重さ

/樹脂含浸紙全体の重さ)は60%であった。

(2)(1)のコア紙5枚を積層したものの表面に、裏面にマット処理が施され、厚さ $35\mu\text{m}$ の銅箔を積層し、表面に立体模様が形成された原盤を積載し、ついで、 150°C で $80\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下で60分間ホットプレスして表面にレリーフ模様が形成された銅張化粧板を得た。

【0050】(3)銅箔表面を濃度50～60重量%の塩化第二鉄で処理し、ついで濃度10～20%の硫酸で酸洗い処理した。硫酸銅10～30重量%、亜ヒ酸(あるいはその塩)0.1～10重量%からなる硫化水溶液に1.5～2分浸漬し、表面を黒色化した。

【0051】(4)この黒色層をスチール繊維からなる研磨板などで全て研磨して除去し、全面を露出させた。

(5)ついで水50リットルにそれぞれ300g溶解させた酢酸銅と硫酸銅からなる $85\sim 90^\circ\text{C}$ の混合液に浸漬し、1～3分放置して銅表面に褐色の着色をした。

(6)表面にウレタンアクリレートを吹きつけ、 100°C で30分乾燥、硬化させ、厚さ $10\sim 15\mu\text{m}$ の光沢層を持つ化粧板を得た。

【0052】実施例1で得られた化粧板は、表面が硫化銅により黒色化され、また表面に細かな凹凸が形成され、その凸部の黒色層が不規則な形で除去されているため、黒色の背景に銅光沢が光輝き意匠的に優れたものとなる。

【0053】実施例2で得られた化粧板は、表面に立体的な模様が形成され、また表面には緑青顔料が塗布されているため、銅板表面に緑青が浮いているように見え、アンティーク感、神社仏閣を連想させる渋味をかもし出している。また、本物の銅の緑青は有毒物質であるが、これは顔料であるから毒性もなく、安全性にも優れる。

【0054】実施例3で得られた化粧板は、表面が酸化着色されて黄銅色、また銅の硫化反応生成物からなる斑点模様が不規則に形成される。実施例4で得られた化粧板は、表面に立体的な模様が形成され、また、表面は酸化着色されている。

【0055】(比較例)銅板表面に、斑点模様を欠切した、マスクを積層し、ここにエキシマレーザーを照射し、斑点部分の表面に凹凸処理した。その後、黒褐色の色素を沈着させて銅化粧板を得た。

【0056】(特性の測定)次に、実施例1～4の化粧板と比較例の金属化粧板を比較する。

1. 耐アルカリ性

1%の炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、6時間被覆後水洗、室内で24時間放置(JAS-Fタイプ)することによりその変化を観察した。実施例1～4の化粧板は表面の模様に変化はなかった。比較例の銅化粧板は、表面の発色剤が変色した。

【0057】2. 耐酸性

5%酢酸水溶液を滴下し、6時間被覆後、水洗室内で2

4時間放置した。実施例1～4の化粧板は表面の模様に変化はなかった。比較例の銅化粧板は、表面の発色剤が変色した。

【0058】3. 耐摩耗性

テーパ型アブレザー研磨試験法による。500gの荷重をかけて、表面の意匠が失われた時点での回転数を測定する。実施例1では、308回、実施例2では396回、実施例3では220回、実施例4では352回、比較例では100回であった。

【0059】4. 耐熱性

180℃で20分加熱した。(JIS-K-6902) 実施例1～4の化粧板は、変化がなかった。比較例の金属化粧板は、発色剤に変色が見られた。

【0060】5. 耐光性

褪色試験用水銀灯照射 48時間(JAS-Fタイプ) 実施例1～4の化粧板は、変化がなかった。比較例の金属化粧板は、発色剤が変色した。

【0061】6. 耐塩水噴霧性

JIS-Z-22371に準じる。5%塩水を噴霧し、150時間後の変化を観察する。実施例1、2の化粧板については、全く変化がなかった。また、実施例3、4の化粧板については、木口部分にわずかに変色が見られた。比較例の金属化粧板は、完全に変色してしまった。

【0062】7. 耐溶剤性

除光液、ラッカーシンナー、アセトンの3種類の溶剤を選択し、これら溶剤で化粧板を被覆し、24時間放置した。実施例1～4の化粧板は、いずれの溶媒でも変化はなかった。これに対して比較例の金属化粧板は、完全に変色してしまった。

【0063】8. 密着試験

JAS基盤目試験：試験体に縦、横11本の切傷を基盤目のように形成し、試験体の粘着テープを張りつけた後、500gの荷重を20センチメートルの高さから落下させ、ついでテープの先端を45°の角度で引き剥がす。100個の基盤目の内、いくつ剥離するかを確認する。

【0064】実施例1、3、4については、剥離は全く見られなかった。実施例2については、3個の剥離が確認された。比較例については、銅板ベースであるため、基盤目そのものは剥離しないが、表面色素が粘着剤に付着した。

【0065】9. 耐シガレット性

火のついたタバコを化粧板上に置いておき、表面の意匠変化を観察した。実施例1～4については、タバコを置いても30分以上意匠の変化は観察されなかった。これに対して比較例では10分経過した時点で色素が脱色してしてしまった。色素が有機質であったためと思われる。

【0066】10. その他の特性

1%ヨウ素アルコール、クレヨン、靴墨、染料、事務用インキなどに対する耐汚染性を確認したが、表面意匠を汚損するものはなかった。また、エンピツ硬度は、実施例1で3H、実施例2で1H、実施例3で2H、実施例4で2Hであった。さらに、煮沸して層間剥離を試験したが、実施例1～4とも変化なしであった。

【0067】これらの結果から理解されることは、本願発明にかかる銅張化粧板は、表面の意匠が銅箔の硫化物、酸化物、あるいは銅と塩化アンモニウムなどとの反応物で構成されるため、銅箔に顔料や染料を塗布や印刷する場合よりも、耐薬品性、耐摩耗性、耐熱性、耐光性などに優れるのである。

【0068】即ち、染料は、光の照射により褪色したり、薬品(酸、アルカリ、溶剤)が付着すれば、溶解したり、顔料であれば、銅表面に付着せず、剥がれやすいのであるが、本願発明では、銅箔を構成する銅が酸化、硫化、あるいは塩化アンモニウムと化合したものであるから、光による褪色、薬品による溶解、剥離がないのである。また、金属をベース基材にした化粧板よりも軽く、加工しやすいという利点も有する。

【0069】

【発明の効果】以上述べたように本発明に係る化粧板は、意匠性、耐薬品性、耐摩耗性、耐光性などにも優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明実施例1にかかる化粧板の断面構造図。

【図2】本願発明実施例2にかかる化粧板の断面構造図。

【図3】本願発明実施例3にかかる化粧板の断面構造図。

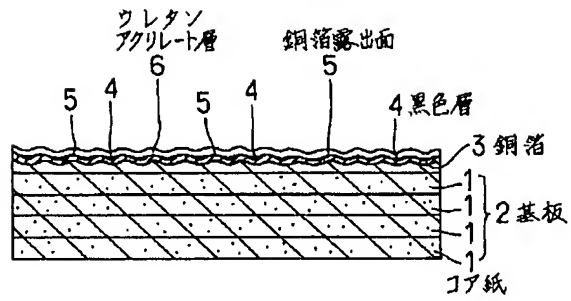
【図4】本願発明実施例4にかかる化粧板の断面構造図。

【図5】比較例にかかる化粧板の断面構造図。

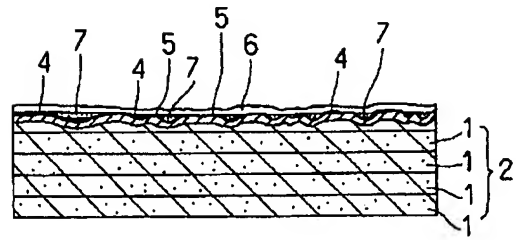
【符号の説明】

- 1... コア紙、
- 2... 基板、
- 3... 銅箔、
- 4... 黒色層、
- 5... 銅箔露出面、
- 6... ウレタンアクリレート層、
- 7... 顔料層、
- 8... 銅酸化物層、
- 9... 銅化合物層、
- 10... 発色剤、
- 11... 銅板、

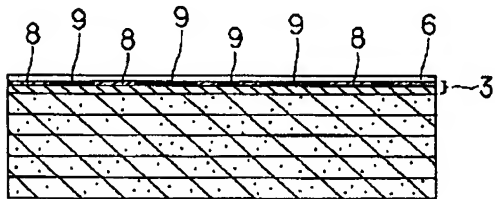
【図1】



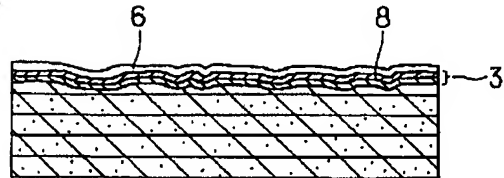
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

